

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/516296

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106419 A1

(51) 国際特許分類: C07D 213/20,
233/56, C07C 309/65, 311/48, H01M 10/40, H01B 1/06,
H01M 8/02, 14/00, H01G 9/038, 9/035

[JP/JP]; 〒305-0841 茨城県つくば市御幸が丘3番地
ダイキン工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07529

(74) 代理人: 三枝 英二 . 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜
TNKビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 13 日 (13.06.2003)

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-177036 2002 年 6 月 18 日 (18.06.2002) JP
特願2003-27251 2003 年 2 月 4 日 (04.02.2003) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番
12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 足達 健二
(ADACHI, Kenji) [JP/JP]; 〒305-0841 茨城県つくば市
御幸が丘3番地 ダイキン工業株式会社内 Ibaraki (JP).
黒木 克親 (KUROKI, Yoshichika) [JP/JP]; 〒305-0841
茨城県つくば市御幸が丘3番地 ダイキン工業株
式会社内 Ibaraki (JP). 坂巻 優子 (SAKAMAKI, Yuuko)

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ROOM-TEMPERATURE MOLTEN SALT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 発明の名称: 常温溶融塩、その製造方法及びその用途

(57) Abstract: The invention provides a room-temperature molten salt which is obtained by mixing two or more organic salts and has a solidifying (or melting) point lower than those of the original organic salts, a process for producing the same, and applications of the salt. The invention relates to a room-temperature molten salt consisting of a mixture of two or more organic salts different from each other both in anion moiety and in organic cation moiety, characterized by having a solidifying point lower than those of the original organic salts, a process for producing the room-temperature molten salt, and applications thereof.

(57) 要約: 本発明は、2種以上の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有機塩の凝固点 (又は融点) よりも低い凝固点を有する常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途を提供する。アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる2種以上の有機塩の混合物からなり、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を有することを特徴とする常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途等に関する。

WO 03/106419 A1

明 細 書

常温溶融塩、その製造方法及びその用途

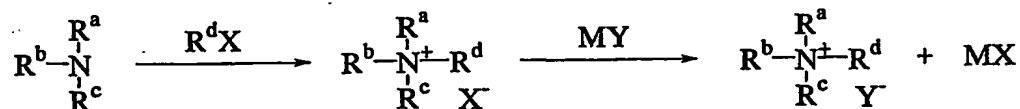
技術分野

本発明は、2種類以上の有機塩を混合してなる常温溶融塩、その製造方法、及び該常温溶融塩の用途に関する。

背景技術

- 10 常温溶融塩は、比較的高い導電率や広い電位窓をもち、不燃性、不揮発性という従来の電解質系とは異なるユニークな特性を有することから、電池電解質としての可能性が検討されている。また、常温溶融塩は極性が高く、多くの有機、無機化合物を溶かすので、環境に優しいグリーンな溶媒として、有機、無機反応、触媒反応、生化学的反應、液-液抽出分離、電気化学などの分野への適用も検討さ
- 15 れている。しかしながら、一般に常温では液体であってもさらに低温にすると固体となる融点の比較的高い常温溶融塩が多く、さらに広く用途を拡大していくためには、一層融点の低い有機塩が必要である。

- これら常温溶融塩の合成方法は、一般的に二つのステップからなっている。下記式に示すように、第一ステップは第四級化反応、続く第二ステップはアニオン
- 20 交換である。例えば、イミダゾール誘導体にハロゲン化アルキル (R^dX) を反応させてイミダゾリウム塩とした後、適切な溶融塩形成能のあるアニオン (Y^-) に交換する方法である。



- しかしながら、常温溶融塩は液体であるが揮発性がなく蒸留ができないため、精製方法に問題がある。例えば、上記式の副生成物である塩 (MX) を効率よく
- 25 分離するには高価な銀塩を利用する方法 (J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992), 96 参照) や、溶解性の違いを利用する方法 (特開平 8-259543 号公報参照)、

第3級アミンを有機酸で中和しプロトン付加によってオニウム塩化する方法

(Electrochim. Acta, 45, 1291 (2000)、J. Electrochem. Soc., 147, 4168 (2000)、Electrochem. Solid-State Lett., 4, E25 (2001)等を参照)が提案されているが、
 5 塩交換による方法、溶解性の違いにより精製する方法は、いずれもコストや効率
 面において欠点があり、プロトン塩として合成する方法は簡便ではあるがアルキ
 ル塩に比べ性能は低下する。

発明の開示

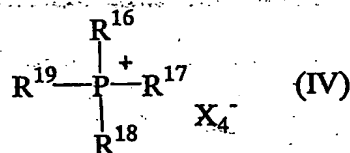
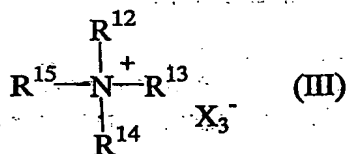
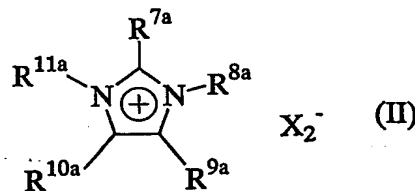
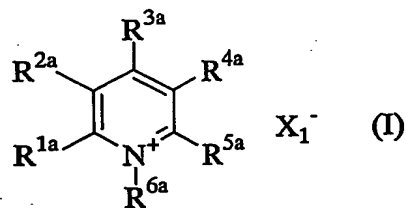
10 本発明は、2種以上の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有
 機塩の凝固点(又は融点)よりも低い凝固点を有する常温溶融塩、その製造方法、
 及び該常温溶融塩の用途を提供することを目的とする。

本発明の発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、特定
 の2種以上の有機塩を混合することにより上記の目的を達成しうることを見出し、
 これをさらに発展させることにより、本発明を完成するに至った。

15 すなわち、本発明は、下記の発明に関する。

項1 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる2種以上の
 有機塩の混合物からなり、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を有す
 ることを特徴とする常温溶融塩。

20 項2 2種以上の有機塩が、式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)からなる
 群から選ばれる有機塩である項1に記載の常温溶融塩。

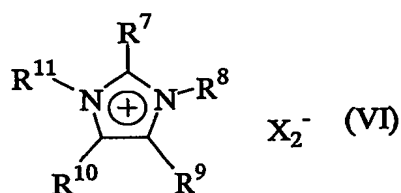
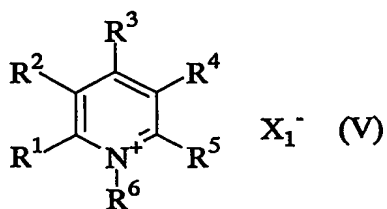


(式中、 $R^{1a} \sim R^{5a}$ 、 R^{7a} 、 R^{9a} 及び R^{10a} は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、又はアラ
 5 ルキルオキシ基を表し、 R^{8a} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 R^{6a} 、 R^{11a} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、同一又は異なって、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又は
 10 アリール基を表し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接する窒素原子とともに含窒素脂肪族複素環を形成してもよく、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接するリン原子とともに含リン脂肪族複素環を形成してもよい。 X_1^- 、 X_2^- 、 X_3^- 及び X_4^- は、プレnstेटド酸の共役塩基を表す。)

項3 2種以上の有機塩のうち少なくとも1つが常温で固体の有機塩である項1
 15 又は2に記載の常温溶融塩。

項4 2種以上の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である項1又は2に記載の常温溶融塩。

項5 2種以上の有機塩のうち、少なくとも1つが、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる有機塩である項1又は2に記載の常温溶融塩：



20

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、又はアラ
 ルキルオキシ基を表し、 R^8 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 R^6 及び R^{11} は、同一
 25

又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表し、 X_1^- 及び X_2^- は、ブレンステッド酸の共役塩基を表す)。

- 5 項6 2種以上の有機塩のすべてが、前記式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる有機塩である項5に記載の常温溶融塩。

項7 2種以上の有機塩の少なくとも1つが常温で固体の有機塩である項5又は6に記載の常温溶融塩。

項8 2種以上の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である項5又は6に記載の常温溶融塩。

- 10 項9 前記式(V)及び式(VI)において、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、 R^8 がアルキル基を表し、 R^6 及び R^{11} が、同一又は異なって、それぞれ、式： $-CH_2R^{12}$ で示される基(R^{12} は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す)である項5～8のいずれかに記載の常温溶融塩。

項10 2種以上の有機塩のすべてが、前記式(V)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である項6に記載の常温溶融塩。

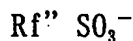
項11 2種以上の有機塩のすべてが、前記式(VI)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である項6に記載の常温溶融塩。

- 20 項12 2種以上の有機塩が、前記式(V)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩、及び前記式(VI)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩である項6に記載の常温溶融塩。

項13 2種以上の有機塩が、前記式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる2種類の常温で固体の有機塩であり、一方の有機塩が一般式：

- 25 $(RfSO_2)_2N^-$ 又は $(RfSO_2)(Rf'SO_2)N^-$

(式中、 Rf 及び Rf' は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)で表されるアニオン部分を有し、他方の有機塩が一般式：



(式中、 Rf'' はポリフルオロアルキル基を表す)

で表されるアニオン部分を有している項 6 に記載の常温溶融塩。

項 1 4 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる 2 種以上の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を有する常温溶融塩。

- 5 項 1 5 アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる 2 種以上の有機塩を混合することを特徴とする、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を有する常温溶融塩の製造方法。

項 1 6 2 種以上の有機塩が、前記式 (I) 〜式 (IV) からなる群から選ばれる有機塩であることを特徴とする項 1 5 に記載の製造方法。

- 10 項 1 7 2 種以上の有機塩のうち少なくとも 1 つが常温で固体の有機塩である項 1 5 又は 1 6 に記載の製造方法。

項 1 8 2 種以上の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である項 1 5 又は 1 6 に記載の製造方法。

- 15 項 1 9 2 種以上の有機塩が、前記式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩であることを特徴とする項 1 5 に記載の製造方法。

項 2 0 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩を含有する電解液。

項 2 1 項 2 0 に記載の電解液、正極、負極、及びセパレータを含有する電池。

項 2 2 非水系リチウム二次電池である項 2 1 に記載の電池。

項 2 3 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩からなる有機反応溶媒。

- 20 項 2 4 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩からなる抽出溶媒。

項 2 5 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩を含む電解質又は電解液を用いたキャパシタ。

項 2 6 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩を含む電解質又は電解液を用いた電気二重層キャパシタ。

- 25 項 2 7 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩を用いた色素増感太陽電池。

項 2 8 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩を用いた燃料電池。

項 2 9 項 1 〜 1 4 のいずれかに記載の常温溶融塩を用いた固体高分子型燃料電池。

本発明を、以下詳細に説明する。

本発明の常温溶融塩

5 本発明の常温溶融塩における常温とは、20℃から30℃程度の温度範囲内を意味する。本発明における「常温で固体である有機塩」とは、20℃から30℃程度の温度範囲内で固体となる有機塩を意味し、「常温溶融塩」とは、20℃から30℃程度の範囲内で液体である有機塩をいう。なお、上記に示す温度はいずれも常圧下での温度を表す。

10 本発明の常温溶融塩は、有機塩のアニオン部分とカチオン部分がいずれも異なる2種以上の有機塩を混合することにより製造される。そして、本発明の常温溶融塩は、原料の有機塩の凝固点（又は融点）に対し極めて大きい凝固点の降下が観測され、常温で液体の混合有機塩として得られる。すなわち、本発明の常温溶融塩は、アニオン部分とカチオン部分がそれぞれ相違する2種以上の有機塩を混合して製造され、これにより大きな凝固点の降下が達成される点に特徴を有している。

15 ここで、アニオン部分とは、原料である有機塩を構成する負に帯電した化合物を意味し、カチオン部分とは、原料である有機塩を構成する正に帯電した化合物を意味する。なお、カチオン部分は、後述のように有機物から構成される。

20 本発明の常温溶融塩は、具体的には、式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)からなる群から選ばれる、2種以上の有機塩を混合して得ることができる。特に、純度の高い本発明の常温溶融塩を得る目的においては、原料である2種以上の有機塩のうち、少なくとも1つの有機塩が常温で固体であるのが好ましく、全ての有機塩が常温で固体であるのがより好ましい。

25 本発明の常温溶融塩は、原料である2種以上の有機塩のうち、少なくとも1つ又は全てが式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる有機塩であるのが好ましい。この場合も、原料である2種類以上の有機塩のうち、少なくとも1つの有機塩が常温で固体であるのが好ましく、全ての有機塩が常温で固体であるのがより好ましい。

また、本発明の常温溶融塩は、式(V)からなる群から選ばれる、2種以上の有機塩を混合して得ることができる。原料である2種類以上の有機塩のうち、少な

くとも1つ又はすべてが常温で固体であるのが好ましい。

また、本発明の常温溶融塩は、式(VI)からなる群から選ばれる、2種以上の有機塩を混合して得ることができる。原料である2種類以上の有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であるのが好ましい。

- 5 さらに、本発明の常温溶融塩は、式(V)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩、及び式(VI)からなる群から選ばれる少なくとも1種類の常温で固体の有機塩を混合して得ることができる。

- 10 式(I)～(IV)の各置換基は、それぞれ前記に定義される通りであるが、その具体例を下記に示す。

(i) $R^{1a} \sim R^{5a}$ 、 R^{7a} 、 R^{9a} 又は R^{10a} について

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

- 15 アルキル基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、ネオペンチル、イソヘキシル等の直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基が例示される。

- 20 シクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～10のシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の炭素数3～6のシクロアルキル基が例示される。

- 25 複素環基としては、例えば、単環の窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を有する3～6員の脂肪族又は芳香族複素環基が挙げられる。具体的には、アジリジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、テトラヒドロピラニル、ピリジニル、フリル、チエニル等が例示される。複素環基には、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル等のアルキル基；トリフルオロメチル等のハロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル等のアリール基等の置換基が結合していてもよい。

- ハロアルキル基としては、例えば、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。好ましくは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル、テトラフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、2-（パーフルオロオクチル）エチル、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル等が例示される。より好ましくは、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル、テトラフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロイソプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル等の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。
- 5
- 10

- アラルキル基としては、例えば、炭素数7～10のアラルキル基が挙げられる。具体的には、2-フェニルエチル、ベンジル、1-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル等が例示される。
- 15

- アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。アリール基は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル等のアルキル基；トリフルオロメチル等のハロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル等のアリール基等の置換基が結合していてもよい。
- 20

- アルコキシ基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のアルコキシ基が挙げられる。好ましくは、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルコキシ基が例示される。
- 25

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基が挙げられる。

アラルキルオキシ基としては、例えば、炭素数7～10のアラルキルオキシ基が挙げられる。具体的には、2-フェニルエチルオキシ、ベンジルオキシ、1-

フェニルエチルオキシ、3-フェニルプロピルオキシ、4-フェニルブチルオキシ等が例示される。

(ii) R^{8a} について

- アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、及びアリール基としては、上述のものが挙げられる。

(iii) R^{6a} 、 R^{11a} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 又は R^9 について

- アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、及びアリール基としては、上述のものが挙げられる。
- 特に、 R^{6a} 及び R^{11a} がハロアルキル基の場合は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基が好ましく、例えば、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のポリフルオロアルキル基等が挙げられる。具体的には、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のパーフルオロアルキル基としては、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロヘプチル、パーフルオロオクチル、パーフルオロノニル、パーフルオロデシル等が例示される。直鎖又は分岐鎖の炭素数1～10のポリフルオロアルキル基としては、上記のアルキル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、具体的には CF_3CH_2 、 $CF_3CF_2CH_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_6$ 、 $HCF_2CF_2CH_2$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2$ 、 $H(CF_2)_6CH_2$ 、 CF_3CHFCH_2 、 $(CF_3)_2CH$ 、 $(CF_3)_2CHCH_2$ 、 $(CF_3)_2C(CH_3)CH_2$ 等が例示される。

- とりわけ、好ましい R^6 および R^{11} としては、式： $-CH_2R^{12}$ (R^{12} は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～9のアルキル基を表す) で示される基が挙げられる。 R^{12} としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、 $CF_3CF_2(CH_2)_5$ 、 HCF_2CF_2 、 $H(CF_2)_4$ 、 $H(CF_2)_6$ 、 $(CF_2)_2CH$ 、 CF_3CHFCH_2 等の少なくとも1つの水素原子がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し

隣接する窒素原子とともに含窒素脂肪族複素環を形成する場合、該含窒素脂肪族複素環としては、3～10員の該含窒素脂肪族複素環が挙げられ、具体的には、アジリジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、パーヒドロ-2H-アゼピン等が例示される。

5. R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接するリン原子とともに含リン脂肪族複素環を形成する場合、該含リン脂肪族複素環としては、3～10員の該含リン脂肪族複素環が挙げられ、具体的には、ホスフィラン、ホスフェタン、ホスホール等が例示される。

(vi) X_1^- 、 X_2^- 、 X_3^- 又は X_4^- について

10. X_1^- 、 X_2^- 、 X_3^- 又は X_4^- は、それぞれ、原料である有機塩のアニオン部分を意味する。アニオン部分は、プレnstेटド酸の共役塩基からなり、該プレnstेटド酸としては、例えば、硫酸；モノメチル硫酸、モノエチル硫酸などの硫酸モノエステル；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、クロロスルホン酸、フルオロスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロベンゼン
15. スルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、一般式： $Rf''SO_3H$ （式中、 Rf'' はポリフルオロアルキル基を表す）で示される酸等のスルホン酸；一般式： $(RfSO_2)_nNH$ 又は $(RfSO_2)(Rf'SO_2)NH$ （式中、 Rf 及び Rf' は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す）で示されるスルホン酸イミド；ギ酸、酢酸、酪酸、吉草酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロ酪酸、パーフルオロオクタン酸、3H-オクタ
20. フルオロ酪酸、トリクロロ酢酸等のカルボン酸； $HB(OCOCF_3)_4$ 、 $HB(OCOC_2F_5)_4$ 、 $HBPh_4$ 、 $HB(C_6F_5)_4$ 、 $HB(p-CF_3C_6H_4)_4$ 、 $HB[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]$ 、 $HC(SO_2CF_3)_3$ 、 $HC(SO_2C_2F_5)_3$ 等の有機酸； HBF_4 、 HPF_6 、 $HSbF_6$ 、 $HAsF_6$ 、 $HBCl_4$ 、 $HBCl_3F$ 、 $HSbCl_6$ 、 $HSbCl_5F$ 、 $HClO_4$ 、 HNO_3 、 $HAICl_4$ 、 $HAICl_7$ 等の無機酸等の強い酸性度のプレnstेटド酸を例示することができる。

- ここで、 Rf 、 Rf' 及び Rf'' で示されるポリフルオロアルキル基としては、同一又は異なって、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、或いは少なくとも1つの水素原子がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、トリフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル等が例示される。
- 25.

一般式: $Rf''SO_3H$ で示される酸の具体例としては、 $C_4F_9SO_3H$ 、 CF_3SO_3H 、 $CF_3CF_2SO_3H$ 、 $CF_3CH_2SO_3H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2SO_3H$ 、 $C_6F_{13}SO_3H$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2SO_3H$ 等が例示される。

スルホン酸イミドの具体例としては、 $(CF_3SO_2)_2NH$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2NH$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2NH$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)NH$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_4F_9SO_2)NH$ 、 $(HCF_2CF_2SO_2)_2NH$ 、 $(CF_3CH_2SO_2)(C_4F_9SO_2)NH$ 等が例示される。

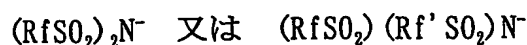
なお、本発明の常温溶融塩の原料である有機塩は、すべて異なるアニオン部分（ブレンステッド酸の共役塩基）を有していることは、前述の通りである。

本発明の常温溶融塩の原料である有機塩として好ましくは、式 (V) 及び式 (VI) における $R^1 \sim R^5$ 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、 R^8 がアルキル基を表し、 R^6 及び R^{11} が、同一又は異なって、それぞれ、式: $-CH_2R^{12}$ で示される基 (R^{12} は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を表す) で表される有機塩が挙げられる。

式 (V) 及び式 (VI) の有機塩の各置換基として、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^7 、 R^8 、 R^9 又は R^{10} については、それぞれ、上述の $R^{1a} \sim R^{5a}$ 、 R^{7a} 、 R^{8a} 、 R^{9a} 又は R^{10a} で挙げられる置換基が採用される。

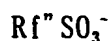
R^6 及び R^{11} で表される式: $-CH_2R^{12}$ (R^{12} は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を表す) において、 R^{12} としては、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、 $CF_3CF_2(CH_2)_5$ 、 HCF_2CF_2 、 $H(CF_2)_4$ 、 $H(CF_2)_6$ 、 $(CF_3)_2CH$ 、 CF_3CHFCF_2 等の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素で置換された直鎖又は分岐鎖の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましい。

本発明の常温溶融塩のうち好ましくは、式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる 2 種以上の常温で固体である有機塩を混合して得られる常温溶融塩が挙げられる。特に、式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる 2 種の常温で固体である有機塩を混合して得られるものが好ましい。この 2 種類の有機塩としては、一方の有機塩が一般式:



(式中、 Rf 及び Rf' は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)

で表されるアニオン部分を有し、他方の有機塩が一般式：

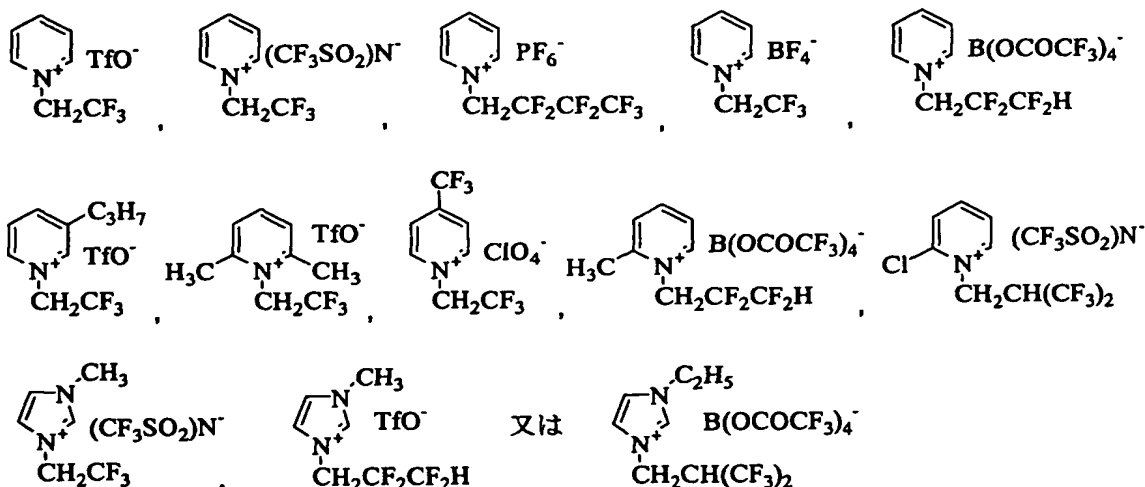


(式中、Rf^mはポリフルオロアルキル基を表す)

で表されるアニオン部分を有しているものが好適なものとして例示される。

- 5 本発明の常温熔融塩のうちより好ましくは、下記の〈有機塩群〉に記載の有機塩を混合して得られる常温熔融塩が挙げられ、下記の〈有機塩群〉から選ばれる2種以上の有機塩を混合して得られるものが挙げられる。特に好ましくは、下記の〈有機塩群〉から選ばれる2種又は3種を混合したものが好適である。下記の〈有機塩群〉に記載の有機塩は、いずれも常温で固体であるものが好ましい。なお、有機塩における「Tf-」は、トリフルオロメタンスルホニル基(CF₃SO₂-)を意味する。
- 10

〈有機塩群〉



15 本発明の常温熔融塩の製造方法

本発明の常温熔融塩の原料である式(I)～式(VI)で表される有機塩は、例えば、Inorg. Chem. (1996) 35, 1168, Bull. Chem. Soc. Jpn., (1991) 64, 2008等に記載の方法を用いて合成することができる。

- 20 本発明の常温熔融塩は、アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩を混合して製造される。製造にあたり、式(I)

～式 (VI) から選択される 2 種以上の有機塩の配合比は、特に限定されるものではなく、混ぜ合わせて均一な液体となる配合比を適宜選択できる。例えば、任意の 1 つの有機塩 100 重量部に対し、他の有機塩が 1～1000 重量部程度、好ましくは 10～500 重量部程度、より好ましくは 30～300 重量部程度の範囲で用いられればよい。より低い凝固点を有する常温溶融塩を得るためには、2 種以上の有機塩を混合する場合、各有機塩を等量程度混合するのが好ましい。

本発明の常温溶融塩の凝固点は、原料である有機塩の種類や配合比によって変化するが、凝固点の最も低い有機塩の凝固点に対し、通常、10℃程度、好ましくは 20℃程度、より好ましくは 50℃程度、特に好ましくは 80℃程度降下する。例えば、式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる 2 種の常温で固体の有機塩を等量程度混合して得られる常温溶融塩については、通常、凝固点の最も低い有機塩の凝固点に対し、50～100℃程度凝固点が降下する。特に、上記の〈有機塩群〉から選ばれる有機塩の混合物を用いた場合、得られる本発明の常温溶融塩は凝固点降下の度合いが大きい。

有機塩の混合方法は特に限定はなく、乳鉢を用いて混合する方法、攪拌機で混合する方法、又は加熱しながら混合する方法等の公知の方法を採用することができる。また、本発明の常温溶融塩を非水系電池の電解質等に用いる場合は、水分の混入を避けるため、乾燥雰囲気下で混合することが好ましい。

特に、原料の有機塩が常温付近で固体である場合は、洗浄、再結晶等の簡便な操作で有機物、無機物等の不純物を除くことができ、極めて精製が容易である。そのため、常温で固体の有機塩を原料として用いることにより、純度の高い本発明の常温溶融塩を得ることができる。従って、純度の高い本発明の常温溶融塩を得るためには、混合する原料の有機塩の少なくとも 1 つが常温で固体であることが好ましく、原料の有機塩の全てが常温で固体のものがより好ましい。

以上のようにして得られる本発明の常温溶融塩は、蒸気圧がほとんどなく、耐熱性が高く、凝固点が低いため液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高く、しかも、分子内にフッ素を含有している場合は、特に難燃性が高くなり低粘度であるという特徴を有する。

本発明の常温溶融塩は、混合物であり明りょうな凝固点を示さない場合もある。

そのため本明細書において、本発明の常温溶融塩の「凝固点」とは、実験例1で示される条件で測定した値を意味する。すなわち、本発明の常温溶融塩を不活性ガス（例えば、アルゴン）雰囲気下の密閉容器に入れ、 $-2 \sim -3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して目視にて常温溶融塩の固体が析出し始めた時の温度を意味する。

- 5 なお、上記に定義した本発明の常温溶融塩の「凝固点」は、実験例1に記載の方法により再現性よく測定されるものであるが、固体析出までの過冷却現象をともなっている場合もある。そのため、上記の凝固点測定法に加え、別の測定方法として示差走査カロリメーター（DSC）を用いて、本発明の常温溶融塩における非晶質固体の析出温度（ガラス転移温度）の測定をも行った。
- 10 これによると、本発明の常温溶融塩の中には、融点を持たず常温から極めて低温に至るまで相変化（一次相変化）を起こさないという特徴を有しているものがあることが分かった。例えば、本発明の好ましい常温溶融塩である、式（V）及び式（VI）からなる群から選ばれる2種以上の常温で固体である有機塩を混合して得られる常温溶融塩については、この特徴がよくあてはまる。
- 15 具体的には、実験例2に例示されるように、本発明の常温溶融塩（実施例1、3及び4）と公知の常温溶融塩である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート（比較例5）とについて、示差走査カロリメーター（DSC）の測定を行ったところ、比較例5では -13°C 付近に融点（ T_m ）が観測されるのに対し、実施例1、3及び4では、融点（ T_m ）はまったく観測されず、 -50°C 付近でガラス転移温度（ T_g ）が観測されるのみであることが分かった。このことは実施例1、3及び4の本発明の常温溶融塩が、 -50°C 付近のガラス転移温度までは全く相変化を起こさないことを示している。このように、本来融点を持つ塩を混合することで、融点を持たずガラス転移温度までは相変化を起こさない常温溶融塩に容易に変換することができる。
- 20

25

本発明の常温溶融塩の用途

本発明の常温溶融塩は、上記の特性を有するため、リチウムイオン（一次または二次）電池の電解質又は電解液として、単独で又は通常電解液に用いられる溶媒と混合して用いることができる。通常電解液に用いられる溶媒としては、例え

ば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル等の公知の非水有機溶媒が挙げられる。この溶媒に、本発明の常温溶融塩を電解質又は電解液の一部として加えて電解液とすることができる。また、本発明の常温溶融塩からなる電解液に、 LiPF_6 , $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_3\text{F}_7)_2$, LiAsF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のリチウム塩を電解質として加えることもできる。これらリチウム塩の電解質の濃度は特に限定されるものではないが、通常0.5 mol/Lから1.5 mol/Lが実用的であり、この電解液は当然のことながら、水分が10 ppm以下のものを用いることが好ましい。

上記電解質および本発明の常温溶融塩は、例えば文献 J. Electrochem. Soc., (2000) 147, 34 に記載されるように、リチウムイオン伝導性を有する非水溶液用電解質として、及びこれをポリマーマトリックスで固定したゲル電解質として用いることができる。

本発明の常温溶融塩のうち、とりわけ混合する前の有機塩が常温で固体の場合は、再結晶などの精製が可能となり精製後は不純物として無機塩を全く含まないので、高い純度が要求される上述のリチウムイオン（一次または二次）電池電解質又は電解液として特に好適に使用できる。

しかも、上述のように本発明の常温溶融塩は、液体状態の温度範囲が広いため、この常温溶融塩を電解質又は電解液の一部として用いる本発明のリチウムイオン電池は、広い温度範囲の環境下で（例えば、寒冷地での使用でも）安定した電池特性を発揮できるという特徴をも有している。

リチウムイオン（一次または二次）電池の正極、負極、セパレータなどは、公知のものがそのまま使用できる。

電池の形状としては、例えば、円筒型、角型、コイン型、フィルム状等を挙げることができる。

負極材料としては、例えば、リチウム金属およびその合金、リチウムをドープ・脱ドープできる炭素材料や高分子材料、金属酸化物などのリチウムインターカレ

ート化合物等が挙げられる。

正極材料としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物や、高分子材料等が挙げられる。

5 セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等の高分子材料の多孔膜や、本発明の電解液を吸蔵して固定化する高分子材料（いわゆるゲル電解質）等を用いることができる。

集電体の材料としては、例えば、銅、アルミ、ステンレススチール、チタン、ニッケル、タングステン鋼、炭素材料等が用いられ、その形状は、箔、網、不織布、パンチドメタル等が挙げられる。

10 また、本発明の常温溶融塩は、種々の有機合成反応の溶媒として用いることができる。本発明の常温溶融塩は水への溶解性が低く、特に、常温溶融塩を構成する有機塩の対アニオンを、 $\text{Rf}''\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)\text{N}^-$ （ Rf 、 Rf' 及び Rf'' は前記に定義される通りである）、 Ph_4B^- 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{B}^-$ 、 $[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3}]_4\text{B}^-$ 等とした場合は、水に対する溶解性が極端に低下する。そのため、例えば、水相及び本発明の常温溶融塩からなる二相系反応場を構築することが可能となる。また、本発明の常温溶融塩は、極性の低い有機溶媒（例えば、トルエン、酢酸エチル、ジエチルエーテル等）に難溶性であるため、有機溶媒／水／常温溶融塩からなる三相系反応場の構築も可能となる。また、本発明の常温溶融塩は耐熱性が高いため、広い温度範囲において反応条件を選択することも可能である。さらに、後述するように、本発明の常温溶融塩は、反応溶媒として用いた後、引き続き後述の分離精製の抽出溶媒としても利用できる。

15

20

また、本発明の常温溶融塩は、有機合成反応における分離精製の抽出溶媒として用いることができる。例えば、触媒（例えば、金属触媒等）を用いた反応混合液の後処理工程において、反応溶媒を留去した後、残渣にエーテル及び本発明の常温溶融塩を加えると、反応生成物はエーテル相に保持され、金属触媒は本発明の常温溶融塩相に保持される二相系となる。そのため、生成物と触媒との分離精製が極めて容易となる。しかも、反応によっては、常温溶融塩に保持される触媒は活性を失うことなくリサイクル使用が可能となるため、本発明の常温溶融塩は環境調和型溶剤としても極めて有用である（例えば、化学、vol.56, No.5, (2001)

25

を参照)。

さらに、本発明の常温溶融塩は、上述したように耐熱性が高く液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高いため、メッキの電解液としても利用できる。

5 本発明の常温溶融塩は、非常に低い温度まで相変化を伴わず、低温特性に優れているという特徴を利用して、上記以外にも燃料電池（特に、固体高分子型燃料電池）、色素増感太陽電池、生物電池、キャパシタ（特に、電気二重層キャパシタ）の電解質及び／又は電解液、電気粘性流体、蓄熱媒体、触媒などに用いることができる。

図面の簡単な説明

10 図1～4は、それぞれ実施例1、3、4及び比較例5の常温溶融塩の示差走査カロリメーター（DSC）の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

A. 原料の有機塩の合成

参考例1

1-（2，2，2-トリフルオロエチル）-3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

20 3-メチルピリジン（5mmol、487 μ L）及び2，2，2-トリフルオロエチル トリフルオロメタンスルホネート（5mmol、1.16g）を1，1，1-トリクロロエタン（2mL）中で1.5時間加熱還流した。層分離した反応溶液を分液し、生成物を1，1，1-トリクロロエタン（2mL）で洗浄し、真空乾燥することにより、茶色固体を得た（865mg、53.2%）。融点：6
25 7.7-68.9℃。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 2.55 (s, 3H), 5.29 (q, $J=8.2$, 2H), 8.04 (dd, $J=6.2$, 8.0, 1H), 8.50 (d, $J=8.0$, 1H), 8.62 (d, $J=6.2$, 1H), 8.64 (s, 1H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -78.08 (s, 3F), -70.46 (t, $J=8.2$, 3F).

80 参考例2

1-（2，2，2-トリフルオロエチル）-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成。

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 99%。

融点：100.0-101.0℃。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 2.68 (s, 3H), 5.29 (q, $J=8.5$, 2H), 7.96 (d, $J=6.5$, 2H), 8.62 (d, $J=6.5$, 2H).

5 $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -78.11 (s, 3F), -70.80 (t, $J=8.5$, 3F).

参考例 3

1-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)-2-メチルピリジニウム
トリフルオロメタンスルホネートの合成。

10 参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 99%。

融点：79.0-80.5℃。

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ 3.09 (s, 3H), 5.71 (t, $J=15.6$, 2H), 6.76 (tt, $J=52.2$, 4.7, 1H), 8.18-9.19 (m, 4H).

15 $^{19}\text{F-NMR}$ (アセトン- d_6): δ -137.71 (dt, $J=4.3$, 52.2, 2F), -120.80~-120.50 (m, 2F), -78.25 (s, 3F).

参考例 4

1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリウム
フルオロメタンスルホネートの合成。

20 参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 94%。

融点：51.0-51.9℃。

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ 4.15 (s, 3H), 5.42 (q, $J=8.6$, 2H), 7.85-7.95 (m, 2H), 9.34 (s, 1H).

25 $^{19}\text{F-NMR}$ (アセトン- d_6): δ -79.18 (s, 3F), -71.53 (t, $J=8.6$, 3F).

参考例 5

1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ピリジニウム
ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミドの合成。

参考例 1 の方法に従い、対応原料化合物から合成した 1-(2, 2, 2-トリフ

- ルオロエチル) ピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (4.8 mmol, 1.50 g) と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (4.8 mmol, 1.38 g) を水 (7.2 mL) 中で 70℃、4 時間加熱した。層分離した反応溶液を分液し、生成物を 1, 1, 1-トリクロロエタン (2 mL) 及び水 (2 mL) で洗浄し、真空乾燥することにより、白色固体を得た (1.87 g, 88%)。融点: 38.3–38.8℃。

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6): δ 5.93 (q, $J=8.2$, 2H), 8.43–9.50 (m, 5H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (アセトン- d_6): δ -78.97 (s, 6F), -70.91 (t, $J=8.2$, 3F).

10 参考例 6

1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミドの合成。

参考例 5 の方法に従い、対応原料化合物から標記化合物を合成した。収率 71.9%。融点: 60.3–61.1℃。

- 15 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 2.71 (s, 3H), 5.27 (q, $J=8.2$, 2H), 7.98 (d, $J=6.5$, 2H), 8.59 (d, $J=6.5$, 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ -78.95 (s, 6F), -70.79 (t, $J=8.2$, 3F).

B. 本発明の常温溶融塩の製造

20 実施例 1

乾燥雰囲気下、乳鉢に 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を十分混ぜ合わせるにより、常温で無色透明の液体を得た。

実施例 2

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2,

2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせることにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

5 実施例 3

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) - 2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせることにより、常温で無色透明の液体を得た。

10 実施例 4

実施例 1 の方法に従い、1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) イミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせることにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

20 実施例 5

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) - 3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) - 4-メチルピリジニウム ビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を十分混ぜ合わせることにより、常温で淡黄色透明の液体を得た。

25 実施例 6

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル) - 2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) - 4-メチルピリジニウム ビス [(トリフ

ルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を十分混ぜ合わせることにより、
常温で無色透明の液体を得た。

実施例 7

- 5 乾燥雰囲気下、乳鉢に 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-メチル
ピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg)、1-(2, 2, 2-
トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル]
アミド (30 mg)、及び 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチル
ピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を
10 十分混ぜ合わせることにより、常温で無色透明の液体を得た。

実施例 8

- 実施例 1 の方法に従い、1-メチル-2-エチルピリジニウム トリフルオロ
メタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピ
15 リジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混
ぜ合わせることにより、常温で無色透明の液体を得た。

1-メチル-2-エチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネートの凝
固点は、本測定法により、-39℃を示した。

20 実施例 9

実施例 1 の方法に従い、1-メチル-2-エチルピリジニウム トリフルオロ
メタンスルホネート (30 mg) と 1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロ
25 2-トリフルオロエチル) イミダゾリウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせることにより、常温で無色透明の液体を得た。

- 1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) イミダゾリウム ビス
[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミドの凝固点は、本測定法により、-6
6℃を示した。

実験例 1 (凝固点の測定)

実施例 1～7 で得られた常温溶融塩の凝固点の測定を行った。測定は、常温溶融塩をアルゴン雰囲気下の密閉容器に入れ、 $-2 \sim -3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して行い、常温溶融塩の固体が析出し始めた時の温度を凝固点とした。測定結果を表 1 に示す。

5 表 1 各常温溶融塩の凝固点

実施例	凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)
1	-87.0
2	-60.0
3	-78.7
4	-85.0
5	-72.7
6	-72.8
7	<-90.0
8	<-90.0
9	<-90.0

表 1 に示すように、各常温溶融塩は極めて低い凝固点を示すことが分かった。

比較例 1

10 実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

15 比較例 2

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-2-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

比較例 3

実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル) ピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

比較例 4

10 実施例 1 の方法に従い、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム トリフルオロメタンスルホネート (30 mg) と 1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-4-メチルピリジニウム ビス[(トリフルオロメチル) スルホニル] アミド (30 mg) を混ぜ合わせたが、常温で固体のままであった。

15

以上より、アニオン部分又はカチオン部分のいずれかが同じであれば、異なる 2 種以上の有機塩を混合してもその凝固点の降下の度合いは低く、常温で液体とはなり難いことが分かる。例えば、同じアニオン部分を有する 2 種類の有機塩を混合した場合 (比較例 1、2 及び 3)、同じカチオン部分を有する 2 種類の有機塩を混合した場合 (比較例 4) が挙げられる。

20

これに対し、カチオン部分だけではなく、アニオン部分も異なる場合は著しい凝固点降下の効果が現れ、液状化することを見出した。例えば、実施例 2 と比較例 3 を対比すると理解しやすい。

25

実験例 2 (示差走査カロリーメーター (DSC) の測定)

実施例 1、3、4 で得られた常温溶融塩、及び Aldrich 社より入手した常温溶融塩 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネート (比較例 5 とする) について、示差走査カロリーメーター (DSC) の測定を行った。測定装置は島津製作所 DSC-50 を用い、アルミニウムセルにサンプルを 5mg 秤量しシール

して、DSC炉体にサンプルとリファレンス（アルミニウム空セル）をセットした。窒素を20ml/minでパージしながら、液体窒素を用いて室温から-120℃まで冷却し（降温速度1～5℃/min）、同温度で30分間保った後、昇温速度（RAT）10℃/minで100℃まで昇温し、昇温でのデータを取り込んだ。測定結果をそれぞれ図1～4に示す。

これによれば、比較例5では、-13℃付近に融点（ T_m ）が見られるが、実施例1、3、4においては、融点（ T_m ）はまったく観測されず、-6.0℃付近でガラス転移温度（ T_g ）が観測されるのみであることがわかった。

10

産業上の利用可能性

本発明によれば、アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる少なくとも2種類の有機塩を混合することにより、著しい凝固点の降下が生じ、より凝固点の低い液体の混合有機塩（常温溶融塩）を得ることができる。

15

また、これら混合する有機塩のうち、少なくとも1つ又はすべてが常温で固体であるのが好ましい。常温で固体の有機塩を混合することにより凝固点降下が生じ、常温で液体の混合有機塩（常温溶融塩）を得ることができる。この場合、原料の有機塩は常温で固体であるため、再結晶等で精製し得るため容易に有機塩の純度を高めることができる。該有機塩を混合することにより高い純度をもつ本発明の常温溶融塩を簡便に得ることができる。

20

本発明の常温溶融塩は、単一組成の常温溶融塩に比し、凝固点が飛躍的に低下し、広い温度範囲で液体状態を維持できるため、広範な用途への応用が期待される。また、有機塩の種類や配合比を調節することにより、単一組成の常温溶融塩では達成できなかった、種々の用途に応じたバリエーションに富んだ常温溶融塩を製造することができる。

25

以上の性質を有する本発明の常温溶融塩は、高い純度が要求される非水系電池の電解液又は電解液として好適に利用できる。しかも、本発明の常温溶融塩は凝固点が極めて低いため、低温特性に優れた電池を製造することができる。

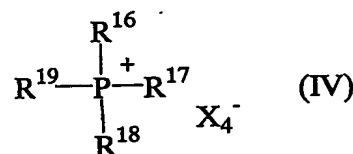
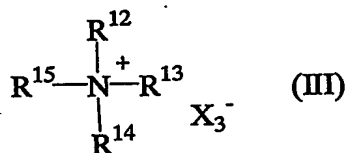
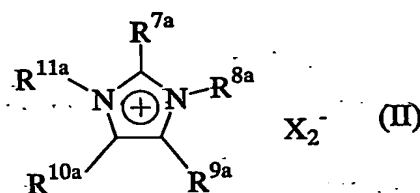
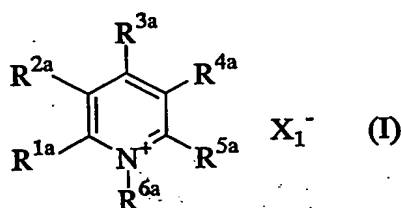
また、本発明の常温溶融塩は、種々の有機合成反応の溶媒、有機合成における分離精製用の抽出溶媒として用いることもできる。

さらに、本発明の常温溶融塩は、耐熱性が高く液体状態の温度範囲が広く、イオン伝導性が高いため、種々のメッキの電解液としても利用できる。

本発明の常温溶融塩は、低い温度まで相変化を伴わず、低温特性に優れているという特徴を利用して、燃料電池、色素増感太陽電池、生物電池、キャパシターの電解質及び／又は電解液、電気粘性流体、蓄熱媒体、触媒などに用いることができる。

請求の範囲

1. アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる2種以上の有機塩の混合物からなり、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を有することを特徴とする常温溶融塩。
2. 2種以上の有機塩が、式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)からなる群から選ばれる有機塩である請求の範囲第1に記載の常温溶融塩。



10

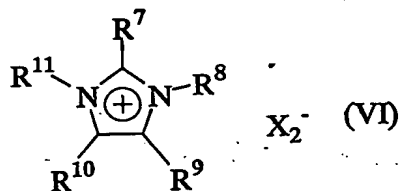
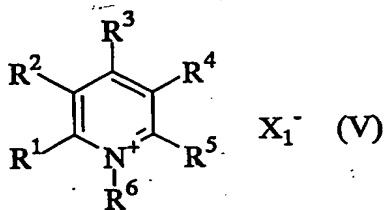
- (式中、 $\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{5a}$ 、 R^{7a} 、 R^{9a} 及び R^{10a} は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、 R^{8a} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 R^{6a} 、 R^{11a} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、同一又は異なって、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接する窒素原子とともに含窒素脂肪族複素環を形成してもよく、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} からなる群から選ばれる2個の基が末端で結合し隣接するリン原子とともに含リン脂肪族複素環を形成してもよい。 X_1^- 、 X_2^- 、 X_3^- 及び X_4^- は、ブレンステッド酸の共役塩基を表す。)

20

3. 2種以上の有機塩のうち少なくとも1つが常温で固体の有機塩である請求の範囲第1又は2に記載の常温溶融塩。

4. 2種以上の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である請求の範囲第1又は2に記載の常温溶融塩。

5. 2種以上の有機塩のうち、少なくとも1つが、式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる有機塩である請求の範囲第1又は2に記載の常温溶融塩：



(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、又はアラルキルオキシ基を表し、 R^8 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、ハロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 R^6 及び R^{11} は、同一又は異なって、それぞれ、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基を表し、 X_1^- 及び X_2^- は、ブレンステッド酸の共役塩基を表す)。

6. 2種以上の有機塩のすべてが、前記式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる有機塩である請求の範囲第5に記載の常温溶融塩。

7. 2種以上の有機塩の少なくとも1つが常温で固体の有機塩である請求の範囲第5又は6に記載の常温溶融塩。

8. 2種以上の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である請求の範囲第5又は6に記載の常温溶融塩。

9. 前記式(V)及び式(VI)において、 $R^1 \sim R^5$ 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} が、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロアルキル基を表し、 R^8 がアルキル基を表し、 R^6 及び R^{11} が、同一又は異なって、それぞれ、式： $-\text{CH}_2\text{R}^{12}$ で示される基(R^{12} は、少なくとも1つの水素原子

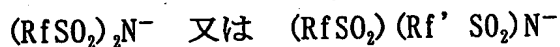
がフッ素原子で置換された、直鎖又は分岐鎖の炭素数 1～9 のアルキル基を表す)
である請求の範囲第 5～8 のいずれかに記載の常温溶融塩。

10. 2 種以上の有機塩のすべてが、前記式 (V) からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である請求の範囲第 6 に記載の常温溶融塩。

5 11. 2 種以上の有機塩のすべてが、前記式 (VI) からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩である請求の範囲第 6 に記載の常温溶融塩。

12. 2 種以上の有機塩が、前記式 (V) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の常温で固体の有機塩、及び前記式 (VI) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の常温で固体の有機塩である請求の範囲第 6 に記載の常温溶融塩。

10 13. 2 種以上の有機塩が、前記式 (V) 及び式 (VI) からなる群から選ばれる 2 種類の常温で固体の有機塩であり、一方の有機塩が一般式：



(式中、Rf 及び Rf' は、異なって、それぞれポリフルオロアルキル基を表す)
で表されるアニオン部分を有し、他方の有機塩が一般式：



(式中、Rf'' はポリフルオロアルキル基を表す)

で表されるアニオン部分を有している請求の範囲第 6 に記載の常温溶融塩。

14. アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる 2 種以上の有機塩を混合することにより得られる、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を有する常温溶融塩。

20 15. アニオン部分及び有機物であるカチオン部分がいずれも異なる 2 種以上の有機塩を混合することを特徴とする、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を有する常温溶融塩の製造方法。

16. 2 種以上の有機塩が、前記式 (I) ～式 (IV) からなる群から選ばれる有機塩であることを特徴とする請求の範囲第 15 に記載の製造方法。

25 17. 2 種以上の有機塩のうち少なくとも 1 つが常温で固体の有機塩である請求の範囲第 15 又は 16 に記載の製造方法。

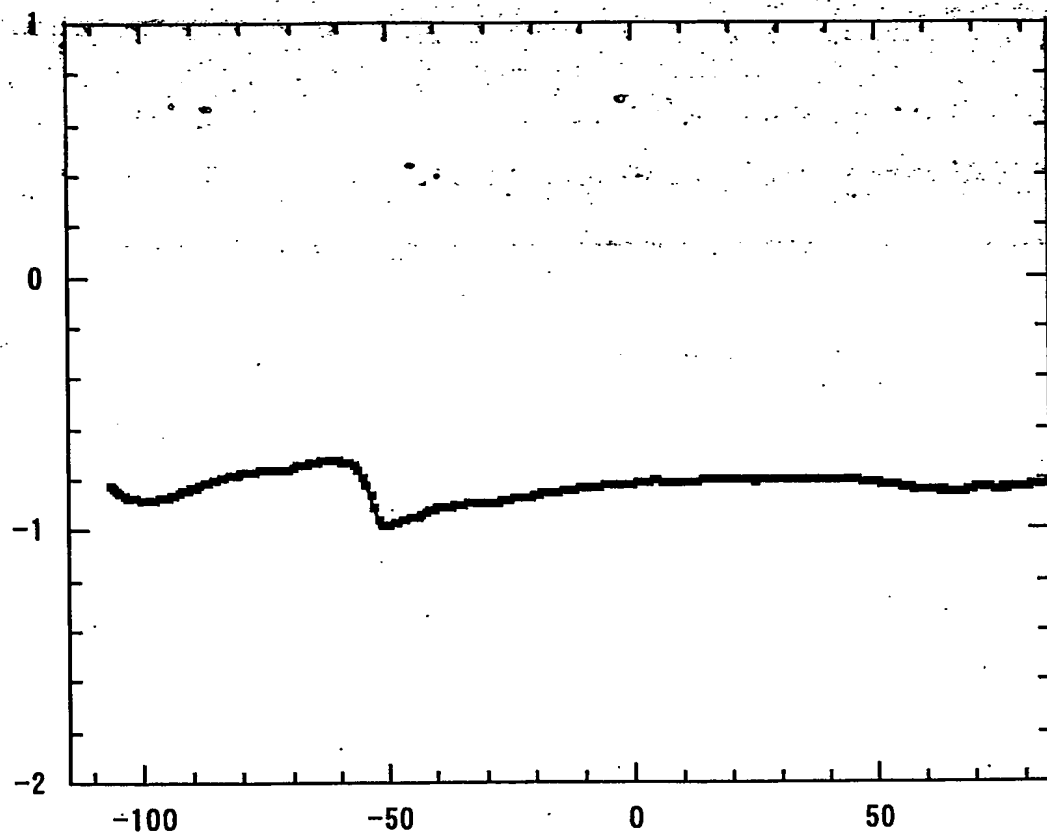
18. 2 種以上の有機塩のすべてが常温で固体の有機塩である請求の範囲第 15 又は 16 に記載の製造方法。

19. 2種以上の有機塩が、前記式(V)及び式(VI)からなる群から選ばれる常温で固体の有機塩であることを特徴とする請求の範囲第15に記載の製造方法。
20. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩を含有する電解液。
5. 21. 請求の範囲第20に記載の電解液、正極、負極、及びセパレータを含有する電池。
22. 非水系リチウム二次電池である請求の範囲第21に記載の電池。
23. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩からなる有機反応溶媒。
- 10 24. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩からなる抽出溶媒。
25. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩を含む電解質又は電解液を用いたキャパシタ。
26. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩を含む電解質又は電解液を用いた電気二重層キャパシタ。
- 15 27. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩を用いた色素増感太陽電池。
28. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩を用いた燃料電池。
29. 請求の範囲第1～14のいずれかに記載の常温溶融塩を用いた固体高分子型燃料電池。

1 / 4

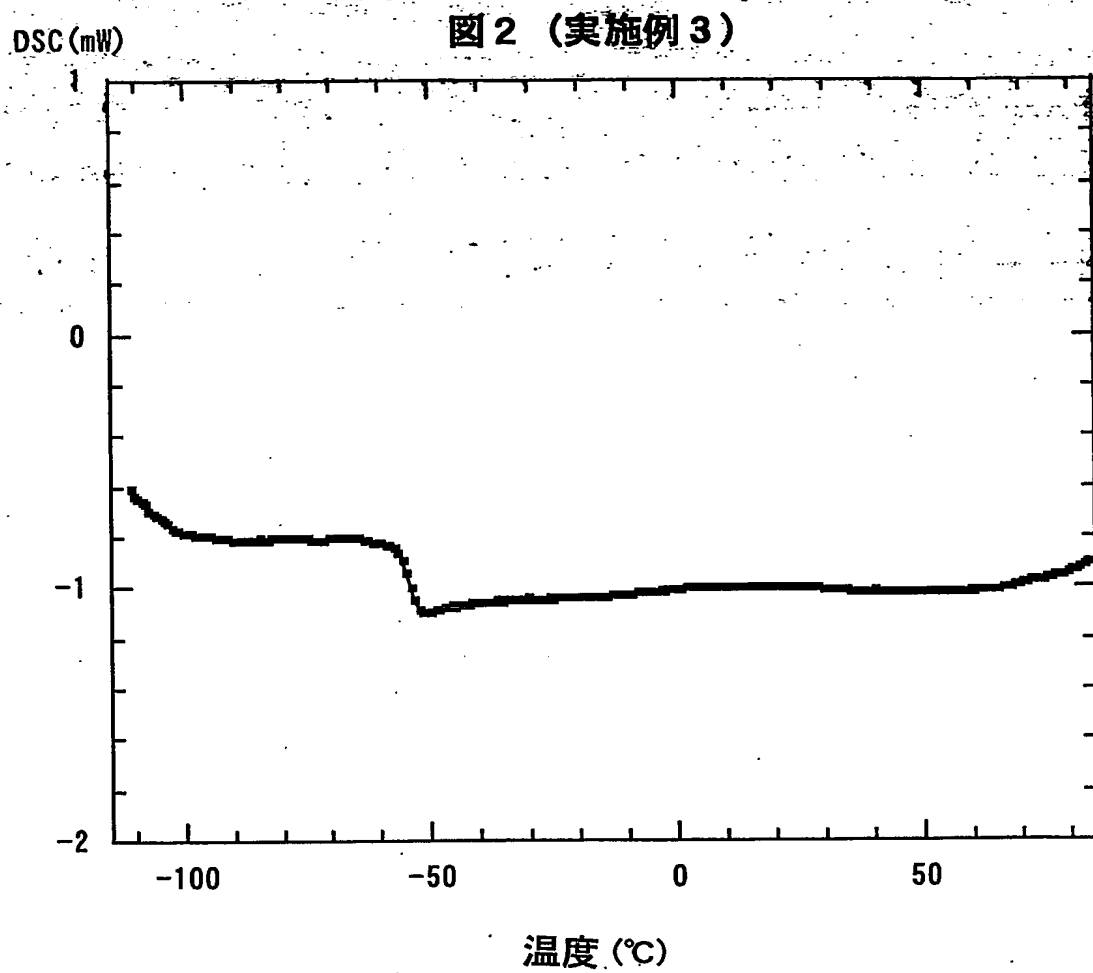
DSC (mW)

図 1 (実施例 1)



温度 (°C)

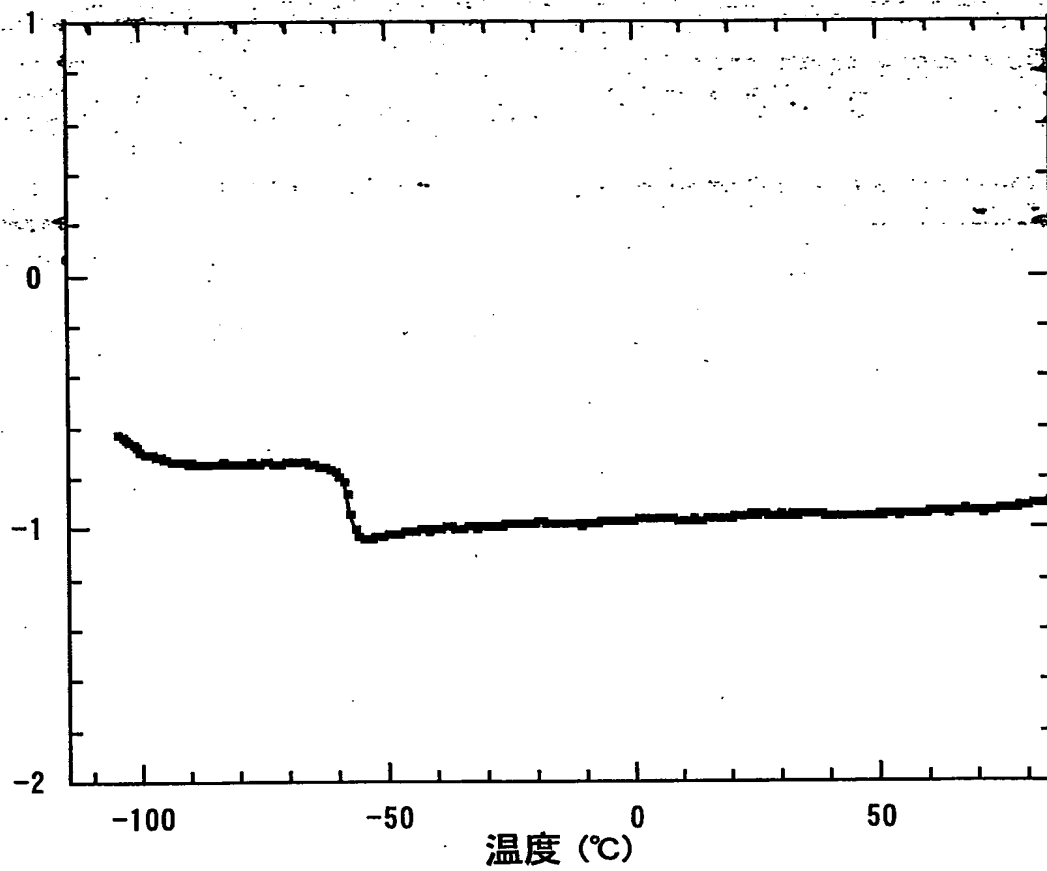
2 / 4



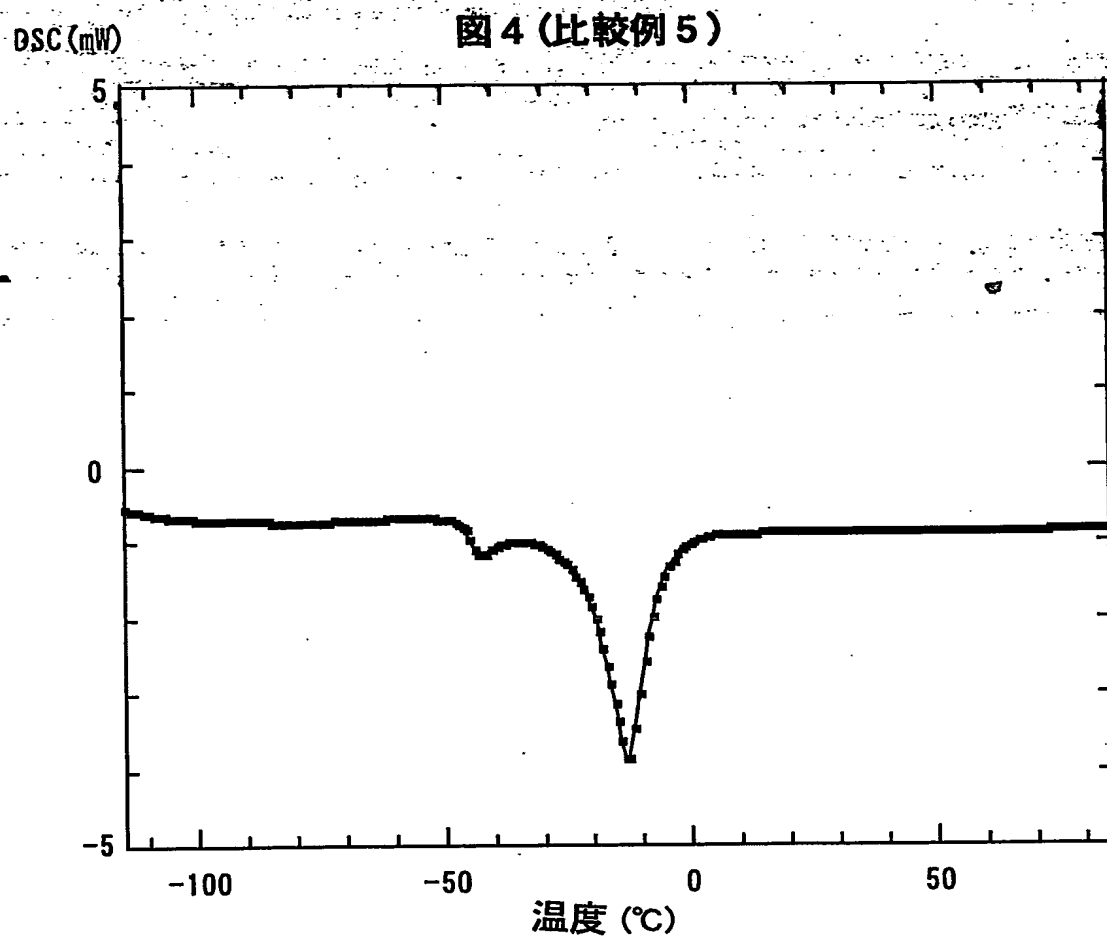
3 / 4

DSC(mW)

图3 (实施例4)



4 / 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/07529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D213/20, 233/56, C07C309/65, 311/48, H01M10/40,
H01B1/06, H01M8/02, 14/00, H01G9/038, 9/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D213/20, 233/56, C07C309/65, 311/48, H01M10/40,
H01B1/06, H01M8/02, 14/00, H01G9/038, 9/035

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EVERY, H.; BISHOP, A.G.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D.R., Ion diffusion in molten salt mixtures Electrochimica Acta, 2000, Volume 45, Issues 8 to 9, pages 1279 to 1284	1-19 20-29
X Y	EP 1213776 A2 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 12 June, 2002 (12.06.02), All references; particularly, pages 15 to 22 & JP 2002-176188 A	1-29 20-29
X Y	JP 2002-110230 A (Yuasa Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), All references; particularly, Claims; columns 3 to 7 (Family: none)	1-29 20-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2003 (09.09.03)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-243995 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 September, 2001 (07.09.01), All references (Family: none)	1-29 20-29
Y	JP 9-316045 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), All references (Family: none)	23, 24
P, A	JP 2003-123791 A (Masayoshi WATANABE), 25 April, 2003 (25.04.03), All references (Family: none)	1-29

<Concerning prior art search>

Claims 1-29 include a wide range of combinations of salts composed of various anions and cations. In particular, claim 1 describes, as to the room-temperature molten salt, "consisting of a mixture of two or more organic salts different from each other both in anion moiety and in organic cation moiety and having a solidifying point lower than those of the original salts". In respect of the chemical constitution of the room-temperature molten salt, thus, claim 1 merely specifies that it is composed of anion and organic cation moieties. On the other hand, only a few of the claimed salts are concretely disclosed in the description, and a wide range of claimed room-temperature molten salts are therefore so unclearly or inadequately disclosed that a person skilled in the art cannot work the invention. Thus, this international application does not satisfy the requirements provided for in PCT Articles 5 and 6 to such an extent that a meaningful prior art search cannot be carried out. In the light of the disclosure of the description, therefore, this prior art search has been made only on room-temperature molten salts comprising trifluoromethanesulfonic acid salts wherein the organic cation moieties are pyridinium compounds or imidazolium compounds and bis[(trifluoromethyl)-sulfonyl]amide.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/20, 233/56, C07C309/65, 311/48, H01M10/40,
H01B1/06, H01M8/02, 14/00, H01G9/038, 9/035

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D213/20, 233/56, C07C309/65, 311/48, H01M10/40,
H01B1/06, H01M8/02, 14/00, H01G9/038, 9/035

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EVERY, H.; BISHOP, A. G.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D. R. Ion diffusion in molten salt mixtures Electrochimica Acta, 2000, Volume 45, Issues 8-9, p. 1279-1284	1-19 20-29
X Y	EP 1213776 A2 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) 2002. 06. 12 全文献、特に、第 15 - 22 頁などを参照。 & JP 2002-176188 A	1-29 20-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 09. 03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵

4 P

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-110230 A(株式会社ユアサコーポレーション)2002.04.12 全文献、特に、クレーム、および、第3-7欄などを参照。 (ファミリーなし)	1-29 20-29
X Y	JP 2001-243995 A(富士写真フイルム株式会社)2001.09.07 全文献を参照。 (ファミリーなし)	1-29 20-29
Y	JP 9-316045 A(日本曹達株式会社)1997.12.09 全文献を参照。 (ファミリーなし)	23, 24
PA	JP 2003-123791 A(渡邊正義)2003.04.25 全文献を参照。 (ファミリーなし)	1-29

<先行技術文献調査について>

請求の範囲1-29に記載されたものは、非常に広範なアニオン、カチオンからなる塩の組み合わせを含む。特に、請求の範囲1に記載の常温溶融塩については、「アニオン部分および有機物であるカチオン部分がいずれも異なる2種以上の有機塩の混合物からなり、元のいずれの有機塩の凝固点よりも低い凝固点を示す」のように、常温溶融塩を構成する成分に関する化学的特定は、アニオン部分と有機カチオン部分であることのみである。これに対し、明細書に具体的に開示されているのは、請求の範囲に記載されたもののうち、特定のごくわずかな部分にすぎず、請求の範囲に記載された広範な常温溶融塩につき、当該技術分野の専門家が実施することができるように明確かつ十分に、発明を開示しているとはいえない。このように、本国際出願は、有意義な先行技術文献調査ができる程度にPCT第5条、第6条に規定する要件を満たしていないので、明細書の記載も参考にして、有機カチオン部分がピリジニウム化合物またはイミダゾリウム化合物であるトリフルオロメタンスルホン酸塩とビス〔(トリフルオロメチル)スルホニル〕アミドとを含有するものに限定して先行技術文献調査を行った。